



⑲ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 32 864 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 25 D 3/38
// C07C 43/20, C08L
79/00

⑳ Aktenzeichen: P 40 32 864.3
㉔ Anmeldetag: 13. 10. 90
㉕ Offenlegungstag: 16. 4. 92

DE 40 32 864 A 1

㉚ Anmelder:
Schering AG Berlin und Bergkamen, 1000 Berlin, DE

㉚ Erfinder:
Dahms, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Westphal, Horst, 1000
Berlin, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen und Verfahren unter Verwendung dieser Kombination
- ⑤⑦ Wäßrige saure Lösung zur galvanischen Abscheidung von Kupfer und Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Lösungen.

DE 40 32 864 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein saures Bad zur galvanischen Abscheidung glänzender und eingeebnetter Kupferüberzüge und Verfahren unter Verwendung dieser Kombination.

Es ist seit langem bekannt, daß sauren, insbesondere den am meisten verbreiteten schwefelsauren Kupferelektrolyten bestimmte organische Substanzen in geringen Mengen zugesetzt werden können, um statt einer kristallin-matten Abscheidung glänzende Kupferüberzüge zu erhalten. Für diesen Zweck werden zum Beispiel Polyäthylenglycol, Thioharnstoff, Gelatine, Melasse, Kaffee-Extrakt, "basische" Farbstoffe und Thiophosphorsäureester verwendet. Solche Bäder besitzen jedoch keinerlei praktische Bedeutung mehr, da die Qualität der erhaltenen Kupferüberzüge nicht den heutigen Anforderungen entspricht. So sind die Überzüge entweder zu spröde oder sie besitzen einen zu geringen Glanz bzw. fallen in bestimmten Stromdichtebereichen reliefartig aus.

Bekannt ist der Zusatz von Polyalkyliminen in Verbindung mit organischen Thioverbindungen (DE-PS 12 46 347) und Polyvinylverbindungen in Mischung mit sauerstoffhaltigen hochmolekularen Verbindungen und organischen, insbesondere aromatischen Thioverbindungen (DE-AS 15 21 062). Derartige Kupferelektrolyte erlauben aber nicht den Einsatz höherer kathodischer Stromdichten, und die abgeschiedenen Kupferüberzüge können außerdem nur nach einer vorausgegangenen Zwischenbehandlung vernickelt werden. In der genannten DE-AS 15 21 062 wird außerdem ein saures Kupferbad beschrieben, das neben einer polymeren sauerstoffhaltigen Verbindung mit hydrophiler Gruppe noch mindestens eine substituierte Phenazoniumverbindung gelöst enthält.

Bei diesen monomeren Phenazoniumverbindungen ist die anwendbare Stromdichte sowie das Alterungsverhalten verbesserungswürdig. Weiter sind Kombinationen von organischen Thioverbindungen und nichtionogenen Netzmitteln mit anderen Farbstoffen wie zum Beispiel Kristall-Violett (EU-PS 71 512), Amiden (DE-PS 27 46 938), Phthalocyanin-Derivaten mit Apo-Safranin (DE-PS 34 20 999) bekannt.

Anstelle des Farbstoffes wurden auch undefinierte Umsetzungsprodukte von Polyaminen mit Benzylchlorid (DE-PS 25 41 897) bzw. Epichlorhydrin (EU-PS 68 807) oder solche mit Thioverbindungen und Acrylamid (EU-PS 1 07 109) verwendet.

Die bisher bekannten Bäder ergeben alle ungleichmäßige Abscheidungen; insbesondere die Kombination mit stickstoffhaltigen Thioverbindungen.

Einen Fortschritt erbrachten Bäder, die polymere Phenazoniumverbindungen (DE-PS 20 39 831) enthalten; diese finden hauptsächlich in Kombination mit nichtionogenen Netzmitteln und organischen Schwefelverbindungen Anwendung.

Zwar ist es Stand der Technik, nichtionogene Netzmittel den sauren Kupferbädern zuzusetzen, die Entfernung der feinen Rauheit gelang damit jedoch nicht.

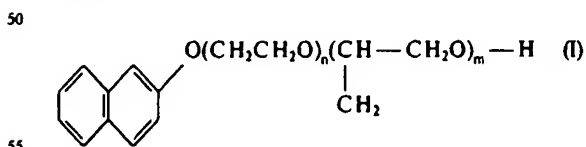
Die Verwendung von β -Naphthol-Polyglycoläther als Komponente eines Kupferbades wird in der DE-OS 37 21 985 (Beispiel 2) offenbart, jedoch nicht in der Kombination mit stickstoffhaltigen Thioverbindungen und/oder polymeren Phenazoniumverbindungen.

In der DE-PS 31 04 108 wird ein Fluorboratbad beschrieben, das β -Naphtholäthoxylat in Kombination mit einem Phthalocyanin-Farbstoff enthält. Der Elektrolyt selbst zeigt nur eine mäßige Einebnung im Vergleich zu polymeren Phenazoniumverbindungen.

Nachteilig bei diesen Bädern ist bei hoher Einebnung eine feine Rauheit (Pittings, Nodules) auf der Schicht, welche das dekorative Aussehen besonders großflächiger Teile empfindlich stört. Diese Rauheit rührt nicht von Schwebeteilchen im Elektrolyten her, sondern beruht auf einer gestörten Abscheidung in der kathodischen Doppelschicht. Diese tritt besonders bei stickstoffhaltigen Schwefelverbindungen (sog. Thioharnstoffderivaten) und bei Phenazoniumverbindungen auf.

Aufgabe dieser Erfindung ist es, diese beschriebenen Nachteile zu vermeiden und darüber hinaus die vorteilhafte Einebnung nicht zu verschlechtern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein saures Bad gelöst, das β -Naphtholäthoxylate der allgemeinen Formel I



enthält, in der $n = 0-50$, vorzugsweise $10-25$, und $m = 0-50$, vorzugsweise $0-10$, bedeuten, wobei $n + m \geq 3$ ist.

Als β -Naphtholäthoxylate der allgemeinen Formel I eignen sich besonders Verbindungen der

Tabelle 1

β -Naphthol-tetracosa(äthoxylat)	n = 24;	m = 0	
β -Naphthol-eicosa(äthoxylat)	n = 20;	m = 0	
β -Naphthol-octadeca(äthoxylat)	n = 18;	m = 0	5
β -Naphthol-hexadeca(äthoxylat)	n = 16;	m = 0	
β -Naphthol-tetradeca(äthoxylat)	n = 14;	m = 0	
β -Naphthol-trideca(äthoxylat)	n = 13;	m = 0	
β -Naphthol-dodeca(äthoxylat)	n = 12;	m = 0	
β -Naphthol-deca(äthoxylat)	n = 10;	m = 0	10
β -Naphthol-octa(äthoxylat)	n = 8;	m = 0	
β -Naphthol-hexa(äthoxylat)	n = 6;	m = 0	
β -Naphthol-tetracosa(propoxylat)	n = 0;	m = 24	
β -Naphthol-tetracosa(äthoxy)-mono(propoxylat)*)	n = 24;	m = 1	
β -Naphthol-octadeca(äthoxy)-di(propoxylat)*)	n = 20;	m = 2	15
β -Naphthol-mono(propoxy)-tetracosa(äthoxylat)*)	n = 24;	m = 1	
β -Naphthol-di(propoxy)-octadeca(äthoxylat)*)	n = 20;	m = 2	

*) Misch- oder Blockpolymerisat

Als stickstoffhaltige Thioverbindungen finden Thioharnstoff und Thioharnstoffderivate sowie S- und N-haltige heterozyklische Verbindungen Anwendung.

Tabelle 2 enthält Beispiele für stickstoffhaltige Thioverbindungen (sog. Thioharnstoffderivate) und Tabelle 3 für polymere Phenazoniumverbindungen.

Tabelle 2

Thioharnstoff	
N-Acetylthioharnstoff	
N-Trifluoroacetylthioharnstoff	30
N-Äthylthioharnstoff	
N-Cyanoacetylthioharnstoff	
N-Allylthioharnstoff	
o-Tolylthioharnstoff	
N,N'-Butylthioharnstoff	35
Thiazolidinthiol(2)	
4-Thiazolinthiol(2)	
Imidazolidinthiol(2)(N,N'-äthylthioharnstoff)	
4-Methyl-2-pyrimidinthiol	
2-Thiouracil	40

Tabelle 3

Poly(6-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)	
Poly(2-methyl-7-diäthylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid)	45
Poly(2-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)	
Poly(5-methyl-7-dimethylamino-phenazoniumacetat)	
Poly(2-methyl-7-anilino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)	
Poly(2-methyl-7-dimethylamino-phenazoniumsulfat)	
Poly(7-methylamino-5-phenyl-phenazoniumacetat)	50
Poly(7-äthylamino-2,5-diphenyl-phenazoniumchlorid)	
Poly(2,8-dimethyl-7-diäthylamino-5-p-tolyl-phenazoniumchlorid)	
Poly(2,5,8-triphenyl-7-dimethylamino-phenazoniumsulfat)	
Poly(2,8-dimethyl-7-amino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)	
Poly(7-Dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid)	55

Für die erfindungsgemäßen Lösungen lassen sich auch Gemische der in den Tabellen 1, 2 und 3 aufgeführten Verbindungen einsetzen.

Die bevorzugte Menge, in der das β -Naphtholalkoxylat zugegeben werden muß, um eine deutliche Verbesserung der Kupferabscheidung zu erzielen, beträgt etwa 0,005 bis 3 g/Liter, vorzugsweise 0,01 bis 0,25 g/Liter.

Die β -Naphtholalkoxylate sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren durch Umsetzen von β -Naphthol mit Äthylenoxyd und/oder Propylenoxyd hergestellt werden.

Die Einzelkomponenten des erfindungsgemäßen Kupferbades können im allgemeinen vorteilhaft innerhalb folgender Grenzkonzentrationen im anwendungsfertigen Bad enthalten sein:

	Übliche sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen	0,005—20 g/Liter
	vorzugsweise	0,01—5 g/Liter
	Übliche organische Thioverbindungen mit hydrophilen Gruppen	0,0005—0,2 g/Liter
	vorzugsweise	0,001—0,03 g/Liter
5	Übliche stickstoffhaltige Thioverbindungen (sog. Thioharnstoffderivate) und/oder polymere Phenazoniumverbindungen	0,0001—0,50 g/Liter
	vorzugsweise	0,0005—0,04 g/Liter

10 Die Grundzusammensetzung des erfindungsgemäßen Bades kann in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen wird eine wäßrige Lösung folgender Zusammensetzung benutzt:

	Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)	20—250 g/Liter
	vorzugsweise	20—80 g/Liter oder
15		180—220 g/Liter
	Schwefelsäure	50—350 g/Liter
	vorzugsweise	180—220 g/Liter oder
		50—90 g/Liter
20	Natriumchlorid	0,02—0,25 g/Liter
	vorzugsweise	0,05—0,12 g/Liter

Anstelle von Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure, Methansulfonsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Die Zugabe von Natriumchlorid kann ganz oder teilweise entfallen, wenn in den Zusätzen bereits Halogenionen enthalten sind.

Außerdem können im Bad auch zusätzlich übliche Glanzbildner, Einebner oder Netzmittel enthalten sein.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Bades werden die Einzelkomponenten der Grundzusammensetzung hinzugefügt.

30 Die Arbeitsbedingungen des Bades sind wie folgt:

	pH-Wert:	< 1
	Temperatur:	15°C—45°C, vorzugsweise 20°C—30°C
35	kath. Stromdichte:	0,5—12 A/dm ² , vorzugsweise 2—4 A/dm ²

Die Elektrolytbewegung wird durch Einblasen von Luft erreicht.

Als Anode wird Kupfer mit einem Gehalt von 0,02 bis 0,067% Phosphor verwendet.

Die Erfindung beinhaltet auch Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bäder gemäß den Patentansprüchen.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1

45 Einem Kupferbad der Zusammensetzung

200,0 g/Liter Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)
 65,0 g/Liter Schwefelsäure
 0,2 g/Liter Natriumchlorid
 50 werden als Glanzbildner
 0,2 g/Liter Polyäthylenglycol,
 0,01 g/Liter Bis-(w-sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
 und
 0,02 g/Liter polymeres 7-Dimethylamino-5-phenyl-phenazonium-chlorid

55 zugegeben. Bei einer Elektrolyttemperatur von 27°C erhält man bei einer Stromdichte von 4 A/dm² und Luftenblasung einen gut eingeebneten glänzenden Kupferüberzug, der auf poliertem Messingblech beim genauen Hinsehen feine Rauigkeiten (Pittings) zeigt.

Gibt man dem Bad zusätzlich 0,025 g/Liter der erfindungsgemäßen Substanz der allgemeinen Formel I mit n = 12 und m = 0 zu, so ist die Abscheidung spiegelglänzend und gut eingeebnet. Man erkennt keine Fehlstellen.

Beispiel 2

65 Einem Kupferbad der Zusammensetzung

80 g/Liter Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)
 180 g/Liter Schwefelsäure konz.
 0,08 g/Liter Natriumchlorid

werden als Glanzbildner

0,6 g/Liter Polypropylenglycol und

0,02 g/Liter 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz und

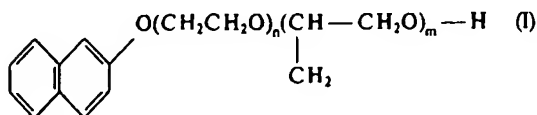
0,003 g/Liter N-Acetylthioharnstoff

zugegeben. Bei einer Elektrolyttemperatur von 30°C erhält man auf gekratztem Kupferlaminat bei einer Stromdichte von 2 A/dm² glänzende Abscheidungen, bei denen feine Rauigkeiten (Pittings) sichtbar sind.

Setzt man dem Bad 0,05 g/Liter der erfindungsgemäßen Substanz der allgemeinen Formel I mit n = 24 und m = 0 zu, so ist der Kupferüberzug blank und enthält keine Störungen.

Patentansprüche

1. Wäßriges saures Bad zur galvanischen Abscheidung glänzender und eingeebneter Kupferüberzüge, stickstoffhaltige Thioverbindungen (sog. Thioharnstoffderivate) und/oder polymere Phenazoniumverbindungen enthaltend, gekennzeichnet durch einen Gehalt an β-Naphtholalkoxylat der allgemeinen Formel I



in der n = 0–50 und m = 0–50 bedeuten, wobei n + m ≥ 3 ist.

2. Wäßriges saures Bad gemäß Anspruch 1, enthaltend β-Naphtholalkoxylat der allgemeinen Formel I in Konzentrationen von 0,005 bis 3 g/Liter.

3. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer stickstoffhaltigen Thioverbindung (sog. Thioharnstoffderivat).

4. Wäßriges saures Bad gemäß Anspruch 3, enthaltend Thioharnstoff

N-Acetylthioharnstoff

N-Trifluoroacetylthioharnstoff

N-Äthylthioharnstoff

N-Cyanoacetylthioharnstoff

N-Allylthioharnstoff

o-Tolylthioharnstoff

N,N'-Butylenthioharnstoff

Thiazolidinthiol(2)

4-Thiazolinthiol(2)

Imidazolidinthiol(2)(N,N'-Äthylenthioharnstoff)

4-Methyl-2-pyrimidinthiol

2-Thiouracil

oder Gemische dieser Verbindungen.

5. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 3 und 4, enthaltend stickstoffhaltige Thioverbindungen (sog. Thioharnstoffderivate) in Konzentrationen von 0,0001 bis 0,5 g/Liter.

6. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer polymeren Phenazoniumverbindung.

7. Wäßriges saures Bad gemäß Anspruch 6 enthaltend

Poly(6-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)

Poly(2-methyl-7-diäthylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid)

Poly(2-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)

Poly(5-methyl-7-dimethylamino-phenazoniumacetat)

Poly(2-methyl-7-anilino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)

Poly(2-methyl-7-dimethylamino-phenazoniumsulfat)

Poly(7-methylamino-5-phenyl-phenazoniumacetat)

Poly(7-äthylamino-2,5-diphenyl-phenazoniumchlorid)

Poly(2,8-dimethyl-7-diäthylamino-5-p-tolyl-phenazoniumchlorid)

Poly(2,5,8-triphenyl-7-dimethylamino-phenazoniumsulfat)

Poly(2,8-dimethyl-7-amino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)

Poly(7-Dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid)

oder Gemische dieser Verbindungen.

8. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 6 und 7, enthaltend polymere Phenazoniumverbindungen in Konzentrationen von 0,0001 bis 0,5 g/Liter.

9. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an mindestens einer sauerstoffhaltigen hochmolekularen Verbindung.

10. Wäßriges saures Bad gemäß Anspruch 9, enthaltend

Polyvinylalkohol

Carboxymethylcellulose

Polyäthylenglycol

Polypropylenglycol
 Stearinsäure-Polyglycolester
 Ölsäure-Polyglycolester
 Stearylalkohol-Polyglycoläther

- 5 Nonylphenol-Polyglycoläther Oktanolpolyalkylenglycoläther Oktandiol-bis(polyalkylenglycoläther)
 Polyoxypropylenglycol
 Polyäthylen-propylenglycol
 oder Gemische dieser Verbindungen.
 11. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 9 und 10, enthaltend die sauerstoffhaltigen hochmolekularen
 10 Verbindungen in Konzentrationen von 0,005 bis 20 g/Liter.
 12. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an
 einer organischen stickstofffreien Thioverbindung mit wasserlöslichen hydrophilen Gruppen.
 13. Wäßriges saures Bad gemäß Anspruch 12, enthaltend
 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz,
 15 Thiophosphorsäure-O-äthyl-bis-(w-sulfopropyl)-ester, Dinatriumsalz, Thiophosphorsäure-tris-(w-sulfopro-
 pyl)-ester, Trinatriumsalz,
 Äthylendithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz,
 Di-n-propylthioäther-di-w-sulfonsäure, Dinatriumsalz,
 Bis-(w-sulfopropyl)disulfid, Dinatriumsalz,
 20 Bis-(w-sulfohydroxypropyl)disulfid, Dinatriumsalz,
 Bis-(w-sulfobutyl)disulfid, Dinatriumsalz,
 Methyl-(w-sulfopropyl)disulfid, Natriumsalz,
 Methyl-(w-sulfobutyl)trisulfid, Natriumsalz
 oder Gemische dieser Verbindungen.
 25 14. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 12 und 13, enthaltend die organischen stickstofffreien Thiover-
 bindungen mit wasserlöslichen hydrophilen Gruppen in Konzentrationen von 0,0005 bis 0,2 g/Liter.
 15. Wäßriges saures Bad, gekennzeichnet durch einen Gehalt an β -Naphtholalkoxylaten gemäß Ansprüchen
 1 bis 2, sauerstoffhaltigen hochmolekularen Verbindungen gemäß Ansprüchen 9 bis 11 und organischen
 stickstofffreien Thioverbindungen mit wasserlöslichen hydrophilen Gruppen gemäß Ansprüchen 12 bis 14.
 30 16. Verfahren zur Kupfergalvanisierung unter Verwendung des Bades nach mindestens einem Anspruch
 1 – 15.

35

40

45

50

55

60

65